

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002338659
PUBLICATION DATE : 27-11-02

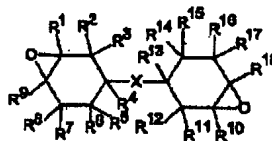
APPLICATION DATE : 14-05-01
APPLICATION NUMBER : 2001143835

APPLICANT : DAICEL CHEM IND LTD;

INVENTOR : TAKAI HIDEYUKI;

INT.CL. : C08G 59/24 C08G 59/42 H01L 23/28
H01L 23/29 H01L 23/31

TITLE : LIQUID EPOXY RESIN COMPOSITION
AND USE THEREOF



(I)

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition for sealing photosemiconductors which gives a cured product excellent in wet heat resistance and transparency.

SOLUTION: The epoxy resin composition comprises 110-160 pts.wt. of a liquid acid anhydride curing agent (C) and 3-7 pts.wt. of a curing accelerator (D) based on 100 pts.wt. of a liquid epoxy compound represented by formula (I), or further comprises 0.1-20 pts.wt. of an initiator (E) which emits a cation species by heating based on 100 pts.wt. of the liquid epoxy resin, (wherein X is an oxygen atom, a sulfur atom, a bivalent group of -SO-, -SO₂-, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -CBr₂-, -C(Br₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(CCl₃)₂- or -CH(C₆H₅)-, or a mere single bond connecting two cycloaliphatic groups, and R¹-R¹⁸ may be the same or different and are each a hydrogen atom, a halogen atom, an oxygen atom, a hydrocarbon group that may contain a halogen atom, or an alkoxy group that may contain a substituent group).

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338659

(P2002-338659A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-コ-ト* (参考)

C 0 8 G 59/24

C 0 8 G 59/24

4 J 0 3 6

59/42

59/42

4 M 1 0 9

H 0 1 L 23/28

H 0 1 L 23/28

D

23/29

23/30

R

23/31

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2001-143835 (P2001-143835)

(22) 出願日

平成13年 5 月14日 (2001. 5. 14)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

(72) 発明者 高井 英行

広島県大竹市玖波 4 - 4 - 1

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状エポキシ樹脂組成物及びその用途

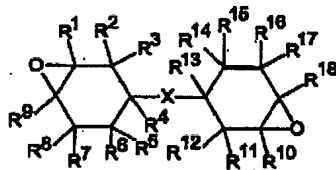
(57) 【要約】

【課題】 耐湿熱性及び透明性が良好な硬化物が得られる光半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される液状エポキシ化合物 100 重量部に対して、液状酸無水物系硬化剤 (C) 110~160 重量部と、硬化促進剤 (D) 3~

7 重量部を配合し、または、更に液状エポキシ樹脂 100 重量部に対して、加熱によりカチオン種を放出する開始剤 (E) を 0. 1~20 重量部配合してなるエポキシ樹脂組成物を用いる。

【化 1】



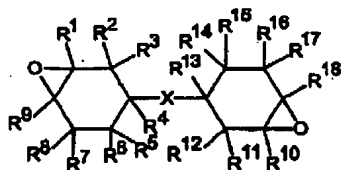
(I)

(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、又は二つの脂環を繋ぐ単なる一重結合であ

り、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂及び硬化剤及び／又は硬化促進剤からなるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂がエステル結合を含まない脂環式エポキシ化合物を該エポキシ樹脂中100～20重量%含有することを特



(I)

(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、又は二つの脂環を繋ぐ単なる一重結合であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である。)

【請求項3】 一般式(I)で表される液状エポキシ化合物(A)が、実質的に水分を含まない過カルボン酸を使用して製造された液状エポキシ化合物であることを特徴とする請求項2記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 硬化剤が、加熱によりカチオン重合を開始させる物質を放出する開始剤であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 硬化剤として、液状の酸無水物を使用することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 請求項2記載の液状エポキシ化合物(A)100重量部に対して、液状酸無水物系硬化剤(C)110～160重量部と、硬化促進剤(D)3～7重量部を配合し、または、更に液状エポキシ化合物(A)100重量部に対して、加熱によりカチオン種を放出する開始剤(E)を0.1～20重量部配合してなる液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 光半導体封止用である請求項1～6のいずれかに記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 請求項7記載の光半導体封止用液状エポキシ樹脂組成物によって光半導体素子が封止されてなる光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液状エポキシ樹脂組成物に関する。更に詳しくは、加熱によって硬化させることができ、耐湿熱性及び透明性が良好な硬化物が得られる液状エポキシ樹脂組成物及びその光半導体封止用

徴とする液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 脂環式エポキシ化合物が、下記一般式(I)で表される液状エポキシ化合物(A)であることを特徴とする請求項1記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【化1】

としての用途に関する。

【0002】

【従来の技術】光半導体素子用の封止材用のエポキシには、透明性、耐熱性が良好な脂環骨格を有する液状のエポキシ化合物が多用される。このようなエポキシ化合物には、例えば、いずれもダイセル化学工業株式会社製のセロキサイド2021(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、セロキサイド2081(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートとε-カプロラク톤の2量体の付加物)、セロキサイド3000(1,2,8,9-ジエポキシリモネン)などが挙げられる。

【0003】

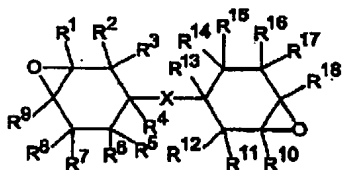
【発明が解決しようとする課題】しかし、脂環骨格を有するエポキシ化合物は、分子内にエステル結合を有するものが多く、耐湿熱性がビスフェノール型のエポキシに比べて劣る。一方、セロキサイド3000のようなエステル結合を有しない構造のものは、エポキシ基を構成する炭素にメチル基を有するため、反応性が通常の脂環式エポキシに比べて低い。そのため、脂環式エポキシ樹脂は、主に低粘度化や高いTgなどを優先させる場合に使用されてきた。

【0004】かかる問題点を改善しようとする提案として、例えば、特開平9-255764号公報には水添されたビスフェノールAのジグリシジルエーテルを含む光半導体封止用エポキシ樹脂が記載されているが、硬化物の着色や耐候性、耐熱性等の問題があり、特開平10-156952号公報には本発明と同様の脂環式エポキシ化合物を用いた光学的立体造形用樹脂組成物が記載されているが、光半導体封止用としての利用に付いては記載されていない。また特開2000-63485号公報には特定の脂環式エポキシ化合物と多価フェノール骨格を有する多価エポキシ化合物との組成物を用いるビルドアップ用硬化性組成物が記載されているが、耐熱性、透明性に特徴を見出したものではない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、脂環式エポキシ化合物の内、エステル結合を有しない構造のもので、脂環式エポキシを構成する炭素に、メチル基を有しない構造のものを用いると、硬化物の耐湿熱性及び透明性の良好な光半導体封止用エポキシ樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明の第1は、エポキシ樹脂及び硬化剤及び／又は硬化促進剤からなるエポキシ樹脂組



(I)

(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CCl}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の2価の基、又は二つの脂環を繋ぐ単なる一重結合であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基である。) また本発明の第3は、一般式(I)で表される液状エポキシ化合物(A)が、実質的に水分を含まない過カルボン酸を使用して製造された液状エポキシ化合物であることを特徴とする本発明の第2の液状エポキシ樹脂組成物を提供する。また本発明の第4は、硬化剤が、加熱によりカチオン重合を開始させる物質を放出する開始剤であることを特徴とする本発明の第1～3のいずれかの液状エポキシ樹脂組成物を提供する。また本発明の第5は、硬化剤として、液状の酸無水物を使用することを特徴とする本発明の第1～4のいずれかの液状エポキシ樹脂組成物を提供する。また本発明の第6は、本発明の第2の液状エポキシ化合物(A)100重量部に対して、液状酸無水物系硬化剤(C)110～160重量部と、硬化

成物であって、エポキシ樹脂がエステル結合を含まない脂環式エポキシ化合物を該エポキシ樹脂中100～20重量%含有することを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物を提供する。また本発明の第2は、脂環式エポキシ化合物が、下記一般式(I)で表される液状エポキシ化合物(A)であることを特徴とする本発明の第1の液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

【化2】

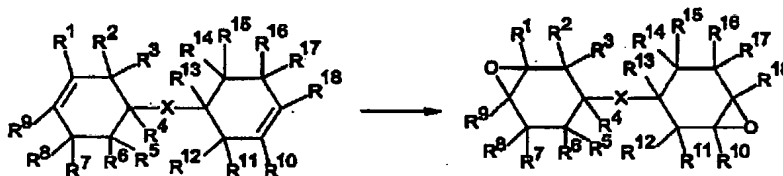
促進剤(D)3～7重量部を配合し、または、更に液状エポキシ化合物(A)100重量部に対して、加熱によりカチオン種を放出する開始剤(E)を0.1～20重量部配合してなる液状エポキシ樹脂組成物を提供する。また本発明の第7は、光半導体封止用である本発明の第1～6のいずれかの液状エポキシ樹脂組成物を提供する。また本発明の第8は、本発明の第7の光半導体封止用液状エポキシ樹脂組成物によって光半導体素子が封止されてなる光半導体装置を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、上記一般式(I)で表される液状脂環式エポキシ化合物を好ましい脂環式エポキシ樹脂とする液状エポキシ樹脂組成物に関する。以下にこの組成物における各成分について説明する。

【0008】(脂環式エポキシ化合物(A))上記一般式(I)で表される液状脂環式エポキシ化合物(A)は、下記一般式(II)で表される脂環式オレフィン化合物を、実質的に無水の脂肪族過カルボン酸によって酸化させることにより製造される。なお、液状とは常温(25℃)にて液状であることを意味する。

【化3】



(II)

(I)

(式中、X及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^{18}$ は前記一般式(1)と同じ意味を有する。)

【0009】原料として使用する脂環式オレフィン化合物は、対応する水酸基を有する化合物の脱水反応による合成が一般的である。脂環式オレフィン化合物の製造方

法は、特開昭48-29899号公報、特開昭58-172387号公報、特開2000-169399号公報にあるように、例えば、シクロヘキサノール構造を有する化合物より合成することができる。式(II)からわかるように、得られた脂環式オレフィン化合物は、置換基

Xに対して3, 4位に二重結合を有するものが好ましく、脂環式オレフィン化合物の原料となる水酸基を有する化合物としては、置換基Xに対して4位に水酸基を有するものが好ましい。これらの化合物の例としては、分子中に水酸基の結合したシクロヘキサン環を、少なくとも2つ以上含有する化合物の脱水反応によるものを挙げることができる。

【0010】分子中に水酸基の結合したシクロヘキサン環を、少なくとも2つ以上含有する化合物としては、例えば、水添ビフェノール、ジシクロヘキサノールメタン、ビス(ジメチルシクロヘキサノール)メタン、1, 2-ビス(シクロヘキサノール)エタン、1, 3-ビス(シクロヘキサノール)プロパン、1, 4-ビス(シクロヘキサノール)ブタン、1, 5-ビス(シクロヘキサノール)ペンタン、1, 6-ビス(シクロヘキサノール)ヘキサン、2, 2-ビス(シクロヘキサノール)プロパン、ビス(シクロヘキサノール)フェニルメタン、 α , α -ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-4-(4-ヒドロキシ- α , α -ジメチルシクロヘキシル)-エチルベンゼン、3, 3-ビス(シクロヘキサノール)ペンタン、5, 5-ビス(シクロヘキサノール)ヘプタン、ドデカヒドロフルオレンジオール、トリス(シクロヘキサノール)メタン、トリス(シクロヘキサノール)エタン、1, 3, 3-トリス(シクロヘキサノール)ブタン、テトラキス(シクロヘキサノール)エタン、2, 2-ビス〔4, 4'-ビス(シクロヘキサノール)シクロヘキシル〕プロパン、水素化ビスフェノールC(C:シクロヘキサン)、水添ポリフェノール等及びこれらの混合物が挙げられる。

【0011】脂環式オレフィン化合物の二重結合のエポキシ化に使用できるエポキシ化剤としては、水分を実質的に含まない脂肪族過カルボン酸を使用することが好ましい。これは、水分の存在下でエポキシ化反応を行うと、エポキシ基の開環反応が進みエポキシ化合物の収率が低下するためである。このため、脂肪族過カルボン酸は実質的に水分を含まないものであり、具体的には脂肪族過カルボン酸中に含まれる水分としては、0.8重量%以下、好ましくは0.6重量%以下である。本発明で言う実質的に水分を含まない脂肪族過カルボン酸は、アセトアルデヒド等の空気酸化により製造される過酢酸等のことであり、例えば、過酢酸についてはドイツ公開特許公報1418465号や特開昭54-3006に記載された方法により製造される。この方法によれば、過酸化水素から脂肪族過カルボン酸を合成し、溶媒により抽出して脂肪族過カルボン酸を製造する場合に比べて、連続して大量に高濃度の脂肪族過カルボン酸を合成できるため、実質的に安価に得ることができる。

【0012】脂肪族過カルボン酸類としては過ギ酸、過酢酸、過イソ酪酸、過トリフルオロ酢酸等を用いることができる。この内、過酢酸は工業的に安価に入手可能

で、かつ安定度も高く、特に好ましいエポキシ化剤である。エポキシ化剤である脂肪族過カルボン酸の量に厳密な制限がなく、それぞれの場合における最適量は、使用する個々のエポキシ化剤、所望されるエポキシ化度、使用する個々の被エポキシ化物等のごとき可変要因によって決まる。エポキシ化剤はオレフィン基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から2倍モルを超えることは通常不利であり、過酢酸の場合1~1.5倍モルが好ましい。

【0013】エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて不活性溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。不活性溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用する事ができ、過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エステル類などを用いることができる。特に好ましい溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、酢酸エチル、酢酸メチルである。

【0014】用いるエポキシ化剤の反応性及び使用される溶媒によって使用できる反応温度域は定まる。一般的には、0℃以上、100℃以下である。好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば20~70℃が好ましい。20℃以下では反応が遅く、70℃では過酢酸の分解が起きる。反応混合物の特別な操作は必要なく、例えば、混合物を1~5時間攪拌すればよい。得られたエポキシ化物の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、エポキシ化物を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。上記の様にして得られるエポキシ化合物は、脂環式エポキシ化合物であり、かつエステル結合を含まないエポキシ樹脂を100~20重量%含有する。このようなエポキシ化合物(A)としては市販品を使用することもできる。

【0015】さらに、脂環式エポキシ樹脂として、例えば、以下のようなものを併用することができる。3, 4-エポキシシクロヘキシル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、リモネンジエポキシドなどが挙げられる。エポキシ化合物には、次の反応性希釈剤を使用してもよい。低粘度シクロアルキレングリコールジグリシジルエーテルとしては、例えば、25℃における粘度が100cps以下の低粘度シクロアルキレングリコールジグリシジルエーテルが用いられる。このようなシクロアルキレングリコールジグリシジルエーテルとしては、例えば、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジオールジグリシジルエーテルを挙げることができる。さらに、液状のビスフェノー

ルA型、F型などのグリシジル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂等を使用してもよい。

【0016】また、固形のエポキシ樹脂であっても、配合されたエポキシ樹脂の粘度として、45℃で4000 cP以下になるものであれば使用することは可能である。使用可能な固形のエポキシ樹脂としては、例えば、固形のビスフェノール型のエポキシ樹脂、ノボラック型のエポキシ樹脂、グリシジルエステル、トリグリシジレイソシアヌレート、EHPE-3150（ダイセル化学工業製）などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で併用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0017】（硬化剤（C））本発明において、硬化剤（C）として使用する酸無水物としては、一般にエポキシ樹脂硬化剤として慣用されているものの中から任意に選択して使用することができる。本発明において使用する酸無水物としては、常温で液状のものが好ましく、具体的には、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物の含浸性に悪影響を与えない範囲で、常温で固体の酸無水物、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等を使用することができる。常温で固体の酸無水物を使用する場合には、常温で液状の酸無水物に溶解させ、常温で液状の混合物として使用することが好ましい。

【0018】酸無水物の配合量については、硬化剤（C）としての効果を発揮しうる有効量であればよく、特に制限はないが、通常、前記エポキシ樹脂成分におけるエポキシ基1当量当たり、0.5～1.5の酸無水物当量になるような割合で使用することが好ましい。

【0019】（硬化促進剤（D））本発明における硬化促進剤（D）は、ジアザビスクロウンデセン系硬化促進剤が主体となるものであり、これが硬化促進剤（D）の全量中少なくとも50重量%を占めていることが必要である。このジアザビスクロウンデセン系硬化促進剤の割合がこれよりも少ないと、ポットライフを十分に長くすることができない。十分なポットライフを得るという点では、70重量%以上にすることが好ましい。

【0020】このようなジアザビスクロウンデセン系硬化促進剤としては、例えば、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7及びその塩を挙げることができるが、特に1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7のオクチル酸塩が好ましい。硬化促進剤（D）は、このジアザビスクロウンデセン系硬化促進剤単独でもよいし、また50重量%までの他のエポキシ樹脂用硬化促進剤、例えば、慣用されている第三級ア

ミン系硬化促進剤やトリフェニルホスフィンなどのリン系のとの混合物でもよい。この硬化促進剤（D）は、エポキシ樹脂100重量部当たり、0.3～10重量部の割合で用いられる。この量が0.3重量部未満では硬化促進効果が不十分であるし、また10重量部以上では、むしろポットライフが短くなる。従って、硬化促進とポットライフの面から特に好ましい配合量は、エポキシ樹脂成分100重量部当たり1～5重量部である。硬化促進剤（D）は、エポキシ樹脂が酸無水物により硬化する際、硬化反応を促進する機能を有する化合物である。

【0021】本発明において使用する他の硬化促進剤（D）としては、例えば、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の三級アミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン化合物、三級アミン塩、四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、オクチル酸スズ等の金属塩等の公知の化合物を挙げることができる。この硬化促進剤（D）の配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対して1～10重量部の範囲で使用することが好ましい。

【0022】（カチオン重合開始剤（E））一方、本発明において硬化剤としてカチオン重合開始剤（E）を用いてもよい。カチオン重合開始剤（E）は、加熱によりカチオン重合を開始させる物質を放出する開始剤であり、エポキシ樹脂100重量部に対して0.05～5重量部、好ましくは0.1～3重量部の範囲で配合される。この範囲で配合することにより、耐熱性、透明性、耐候性等の良好な硬化物を得ることができる。カチオン重合開始剤（E）としては、例えば、アリールジアゾニウム塩（例えば、PP-33（旭電化工業社製））、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩（例えば、FC-509（3M社製）、UVE1014（G.E.社製）、UVI-6974、UVI-6970、UVI-6990、UVI-6950（ユニオン・カーバイド社製）、SP-170、SP-150（旭電化工業社製））、SI-60L、SI-80L、SI-100L（三新化学工業社製）、アレンーイオン錯体（例えば、CG-24-61（チバガイギー社製））が挙げられる。

【0023】さらに、アルミニウムやチタンなど金属とアセト酢酸エステルまたはジケトン類とのキレート化合物とシラノールまたはフェノール類との系も含むキレート化合物としては、アルミニウムアセチルアセトナートシラノールまたはフェノール類としては、トリフェニルシラノールやビスフェノールS等が挙げられる。

【0024】（各種の添加剤）本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、粘度に悪影響を与えない範囲で各種の添加剤を配合することができる。そのような添加剤としては、例えば、シリコン系やフッ素系の消泡剤、アーク

リシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤等を挙げることができる。

【0025】本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度及び透明性が高く、吸水率が低く、光半導体用の樹脂組成物として好適である。そのほか、本発明の液状エポキシ樹脂組成物、特に光半導体封止用液状エポキシ樹脂組成物には、所望に応じ、充填剤、難燃剤、消泡剤、着色剤、シランカップリング剤などのこれまで光半導体封止用エポキシ樹脂組成物に慣用されている各種添加剤を配合することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各例における液状エポキシ樹脂組成物及びその硬化物の物性は、次に示す方法に従って評価した。

【0027】〔耐熱性〕耐熱性試料組成物を120℃で1時間+160℃で3時間（実施例7～8、比較例2は、100℃で1時間+160℃で3時間）熱硬化させた試験片（長さ10mm、幅5mm、厚さ5mm）を、熱機械測定装置（TMA）（セイコーインスツルメント社製）でガラス転移温度を測定した。その結果を以下の基準で評価した。

○：140℃以上。

△：130℃以上140℃未満。

×：130℃未満。

なお、ガラス転移温度が140℃以上のものは耐熱性が良好である。

【0028】〔耐湿性〕耐湿性試料組成物を上記耐熱性試験用サンプルと同条件で熱硬化させた試験片（長さ50mm、幅50mm、厚さ3mm）をプレッシャーッキング装置（タバイエスペック社製）で120℃、2気圧、50時間の条件で加湿し、この加湿後の試験片の重量増加率を次式に従って求めた。

$$\text{重量増加率}(\%) = (W - W_0) / W_0 \times 100$$

なお、 W_0 は加湿前の重量、 W は加湿後の重量である。

その結果を以下の基準で評価した。

◎：1.2%未満。

○：1.2%以上1.5%未満。

△：1.5%以上2.0%未満。

×：2.0%以上。

なお、重量増加率1.5%未満のものは耐湿性が良好である。

【0029】〔光透過性〕エポキシ樹脂組成物を使用して、120℃で1時間+160℃で3時間（実施例7～8、比較例2は、100℃で1時間+160℃で3時間）で硬化させて厚み1mmの硬化物を成形した。これについて、波長600nmにおける光透過率を分光光度計を用いて測定した。

【0030】（過酢酸溶液の製造）

参考製造例1

空気吹き込み口、ガス分散多孔板、冷却ジャケットを備えた300mlステンレス製反応器に酢酸コバルトを含む10%アセトアルデヒド酢酸エチル溶液を114kg/Hrで仕込ながら圧縮空気を吹き込み、45℃で反応を行った。反応液は、過酢酸10.1%、アセトアルデヒドモノパーアセテート2.2%、酢酸2.0%を含んでいた。この溶液をポリリン酸ナトリウムとともに蒸留塔に仕込み濃縮を行い過酢酸溶液を得た。この過酢酸溶液は、過酢酸濃度29.1%、水分は、0.47%であった。

【0031】（エポキシ樹脂の製造）

参考製造例2

攪拌器、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルのジャケット付きフラスコに水36g、硫酸水素ナトリウム12.0g、イソプロピリデン-4,4'-ジシクロヘキサノール（アルドリッチ製）500g、溶媒としてソルベッソ150（エクソン化学製）500gを加えて100℃で脱水反応させた。水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、96%の収率で2,2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパンが生成していた。得られた反応液を、分液漏斗を用いて500mlのイオン交換水で洗浄した後、有機層を減圧蒸留し無色透明液状の2,2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパン387.0gを得、その純度は96.1%であった。この2,2-ビス(3',4'-シクロヘキセニル)プロパン100g、酢酸エチル300gを前記と同様の1リットルのジャケット付きフラスコに仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、反応系内の温度を30℃になるように約2時間かけて、参考製造例1で得られた実質的に無水の過酢酸の酢酸エチル溶液307.2g

（過酢酸濃度：29.1%、水分含量0.47%）を滴下した。過酢酸滴下終了後、30℃で3Hr熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了液を水洗し、70℃/20mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物(A1)を99.4gを得た。エポキシ化合物(A1)中の2,2-ビス(3',4'-エポキシシクロヘキシル)プロパンの純度は93.4%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度11.3%、粘度3.550cP(25℃)であり、¹HNMRからδ4.5～5ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9～3.1ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0032】参考製造例3

攪拌器、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルジャケット付きフラスコに4,4'-ジシクロヘキサノールメタン300g、トルエン600g、パラトルエンスルホン酸3gを加えて110℃で脱水反応させた。水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、96%

の収率でジ(3, 4-シクロヘキセニル)メタンが生成していた。得られた反応液を、分液漏斗を用いて500 mlのイオン交換水で洗浄した後、有機層を減圧蒸留し無色透明液状のジ(3, 4-シクロヘキセニル)メタンを269 g得た。このジ(3, 4-シクロヘキセニル)メタン100 gと酢酸エチル200 gを参考製造例2と同様の1リットルのジャケット付きフラスコに仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、反応系内の温度が25℃になるように約3時間かけて、参考製造例1で得られた実質的に無水の過酢酸の酢酸エチル溶液276.2 g(過酢酸濃度: 29.1%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、30℃で4 H r熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了液を水洗し、70℃/30 mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物(A2)106.4 gを得た。エポキシ化合物(A2)中のジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メタンの純度は91.8%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度13.8%、粘度2,590 cP(25℃)であり、¹H NMRからδ 4.5~5付近の二重結合に由来するピークが消失し、δ 2.9~3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0033】参考製造例4

水添ビスフェノールスルホン(即ち、4, 4'-ジシクロヘキサノールスルホン)400 gと溶媒としてソルベッソ150(エクソン化学製)500 gを使用した他は参考製造例2と同様に行い、ジ(3, 4-シクロヘキセニル)スルホン330 gを得、その純度は92.2%であった。この反応物100 gと酢酸エチル300

gを前記と同様の1リットルのジャケット付きフラスコに仕込み、気相部に窒素を吹き込みながら、反応系内の温度を40℃になるように約2時間かけて過酢酸の酢酸エチル溶液242.7 g(過酢酸濃度: 29.1%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、40℃で4 H r熟成し反応を終了した。さらに30℃で粗液を水洗し、70℃/30 mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物(A3)97.0 gを得た。エポキシ化合物(A3)中のジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)スルホンの純度は90.3%であった。得られた製品の性状は、オキシラン酸素濃度10.8%、粘度6,700 cP(25℃)であり、¹H NMRからδ 4.5~5付近の二重結合に由来するピークが消失し、δ 2.9~3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0034】実施例1~8

本発明の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物を構成する各成分を、表1に示す割合(重量部)で配合して均一に混合した。

【0035】比較例1~2

表1に示す割合(重量部)で各成分を配合した組成物について、実施例と同様にしてポットライフ及び含浸性を測定した。結果を表1に示す。さらに、その各組成物を実施例と同様の条件で硬化させ、その硬化物についての耐熱性、耐湿性および光透過性について実施例と同様に測定した。結果を表2に示す。

【0036】

【表1】

表1

| | 実 施 例 | | | | | | | | 比較例 | |
|------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|----|----|-------|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 |
| 製造例2の化合物 | 90 | 85 | | | 40 | 40 | 50 | | 10 | |
| 製造例3の化合物 | | | 60 | 30 | | | | 40 | | 15 |
| CEL-2021P | 10 | | 20 | 50 | | 40 | 50 | 40 | 80 | |
| CEL-3000 | | 5 | | | | | | | | |
| EHPE-3150 | | | 20 | 20 | | | | | | |
| TEPIC | | | | | 30 | | | | | |
| エポコート828 | | 15 | | | 30 | 20 | | 20 | | 85 |
| エポグリーコート | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | | 2 | |
| MT-700 | 98.6 | 124.9 | 150.8 | 98.1 | 127.1 | 140.6 | | | 119.8 | |
| DBU | 1 | 1.5 | 1 | 1 | 1.5 | 1 | | | 1.5 | |
| SI-100L | | | | | | | | 2 | | |
| Al (ACAC) ₃ | | | | | | | 1 | | | 1 |
| ビスフェノールS | | | | | | | 3 | | | 3 |

(1) セロキサイド2021P(商品名)(CEL-2021P): ダイセル化学工業社製、3, 4-エポキシシクロヘキシル-3, 4-エポキシシクロヘキサノールカルボキシレート、エポキシ当量134。

(2) セロキサイド3000(商品名)(CEL-300

0): ダイセル化学工業社製、リモネンジエポキシド、エポキシ当量 94。

(3) EHPE-3150: ダイセル化学工業社製、脂環式エポキシ樹脂、エポキシ当量 168。

(4) トリグリシジルイソシアヌレート(商品名)TEPI

C : 日産化学社製

(5) エピコート828 (商品名) : 油化シェルエポキシ社製, ビスフェノールA型エポキシ樹脂, 25℃において液状, エポキシ当量187。

(6) メチルエヘキサヒドロ無水フタル酸 (商品名) MH-700 : 新日本理化学社製

(7) 1, 8 - ジアザビスクロ [5. 4. 0] ウンデセ

ン - 7 (DBU) : 和光純薬社製

(8) スルホニウム塩系カチオン硬化触媒 (商品名) SI-100L : 三新化学社製

(9) アルミニウムトリシアセチルアセトナート (Al (A CAC)₃) : ダイセル化学工業社製

【0037】

【表2】

表2 評価結果

| | 実 施 例 | | | | | | | | 比較例 | |
|---------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 |
| 耐熱性 (℃) | 148 | 142 | 155 | 151 | 146 | 141 | 144 | 141 | 152 | 129 |
| 耐湿性 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ |
| 光透過性 | 91.8 | 88.9 | 93.8 | 89.1 | 95.7 | 91.1 | 93.5 | 90.3 | 90.1 | 72.1 |

【0038】

【発明の効果】本発明の光半導体封止用エポキシ樹脂組

成物から、耐湿熱性及び透明性が良好な硬化物が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J036 AA01 AA04 AA05 AD08 AF06
 AH15 AJ01 AJ06 AJ09 AJ10
 AJ18 AJ19 DA01 DA02 DA05
 DB15 DC05 DC41 DC46 DD07
 GA02 GA04 GA22 GA24 GA25
 JA07
 4M109 AA01 BA01 BA03 CA01 CA05
 EA03 EB02 EB04 EB06 EB07
 EB08 EC01 EC05 EC11 GA01